

PAT-NO: JP407058360A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07058360 A

TITLE: SEMICONDUCTOR DEVICE AND ITS MANUFACTURE

PUBN-DATE: March 3, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OGIWARA, AKIFUMI

AKIYAMA, KOJI

OGAWA, KUNI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

N/A

APPL-NO: JP05204890

APPL-DATE: August 19, 1993

INT-CL (IPC): H01L033/00, H01L031/04 , H01L031/10

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a semiconductor device which has the function of a large area light emitting type optical switch or the function of a high efficiency solar cell on a low cost substrate such as a glass substrate by a method wherein high quality a-Si:H is employed.

CONSTITUTION: A transparent conductive electrode 102 which is made of, for instance, conductive oxide such as ITO (indium-tin oxide), ZnO or SnO_2 is formed on a transparent insulating substrate 101 such as a glass substrate. Then an a-Si:H layer 103 which shows p-type electrical characteristics and an a-Si:H layer 104 which shows n-type electrical characteristics are built up. Further, after a p-type a-Si:H layer 105 and an n-type a-Si:H layer 106 are repeatedly built up, a conductive electrode 107 which is made of, for instance, ITO, ZnO, SnO_2 , Cr, Al, Mo or the like is formed. The respective layers are built up by a plasma CVD method with mixed gas composed of rare gas and material gas having different mixing ratios.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1995-134915

DERWENT-WEEK: 199518

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical switching element mfr. - using plasma CVD method
and gaseous mixture to form multiple amorphous
hydrogenated silicon@ films

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA DENKI SANGYO KK[MATU]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0204890 (August 19, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 07058360 A	March 3, 1995	N/A	007	H01L 033/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 07058360A	N/A	1993JP-0204890	August 19, 1993

INT-CL (IPC): H01L031/04, H01L031/10 , H01L033/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07058360A

BASIC-ABSTRACT:

The manufacturing method forms a transparent conductive electrode (102) on the surface of a glass substrate (101). This electrode layer is formed using conductive oxides such as ITO, ZnO, SnO₂, etc. Over this electrode hydrogenated amorphous silicon layer (103) with P type conductivity and a N type hydrogenated amorphous silicon layer (104) are applied. The same arrangement of P type and N type hydrogenated amorphous Si layer (105,106) is carried out. Subsequently a second transparent electrode layer (107) is formed on the top of the multilayer structure. ITO, ZnO, SnO₂, Cr, Mo, Al, etc., are used to form this electrode film. These amorphous layers are formed using plasma CVD which utilises mixed gases. This gas is mixture for film forming is formed by mixing a noble gas with the film material gas e.g. SiH₄.

USE/ADVANTAGE - For use in image processors, solar battery units etc. Raises efficiency of device and enables to be formed with large area on cheap substrates. Forms hydrogenated amorphous Si films with large prohibition band width. Lowers cost of production.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/3

TITLE-TERMS: OPTICAL SWITCH ELEMENT MANUFACTURE PLASMA CVD
METHOD GAS MIXTURE
FORM MULTIPLE AMORPHOUS HYDROGENATION SILICON@ FILM

DERWENT-CLASS: L03 U11 U12 X15

CPI-CODES: L03-E05B; L03-G02; L04-E05A; L04-F04;

EPI-CODES: U11-C01J2; U12-A01A1; U12-A02A2F; U12-A02B5C; X15-A02;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1520U; 1531U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-062085

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1995-106249

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-58360

(43) 公開日 平成7年(1995)3月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00	A	7376-4M		
31/04				
31/10				
		7376-4M	H 0 1 L 31/ 04	W
		8422-4M	31/ 10	Z
			審査請求 未請求 請求項の数7	OL (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-204890

(22) 出願日 平成5年(1993)8月19日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 萩原 昭文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 秋山 浩二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 小川 久仁

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

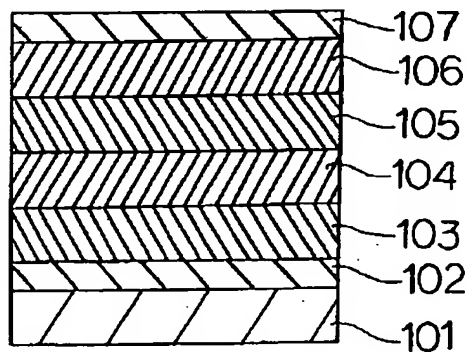
(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54) 【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高品質のa-Si:Hを使用することにより、ガラスのような安価な基板上に、大面積の発光型光スイッチ素子又は高効率太陽電池としての機能を有する半導体装置を形成する。

【構成】 透明絶縁性基板101(例えば、ガラス基板)上に透明導電性電極102(例えば、ITO(インジウム-スズ酸化物)、ZnO、SnO₂などの導電性酸化物)を形成する。次いで、p型の電気的特性を示すa-Si:H層103、n型の電気的特性を示すa-Si:H層104を積層する。さらに、p型a-Si:H層105とn型a-Si:H層106を繰り返し積層した後、導電性電極107(例えば、ITO、ZnO、SnO₂、Cr、Al、Moなど)を形成する。尚、各層を成膜するに際しては、希ガスと原料ガスとの混合比が異なる混合ガスを使用したプラズマCVD法で行う。



101 透明絶縁性基板

102 透明導電性電極

103、105 p層

104、106 n層

107 導電性電極

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン及び水素を主成分とする非晶質半導体からなり、p型半導体層とn型半導体層とを交互に積層した構造を有する半導体装置であって、2.0 eV以上の禁止帯幅を有する水素化非晶質シリコン層を少なくとも一層含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項2】 p型半導体層とn型半導体層との間にi型半導体層を有する請求項1に記載の半導体装置。

【請求項3】 p層、n層、i層の膜厚及び禁止帯幅がそれぞれ異なる請求項2に記載の半導体装置。

【請求項4】 光を照射することによって発光する機能を有する請求項1に記載の半導体装置。

【請求項5】 光を照射することによって起電力を発生する機能を有する請求項1に記載の半導体装置。

【請求項6】 シリコンを主成分とする化合物ガスと希ガスとの混合ガスを真空容器内に導入し、前記混合ガスに電界を印加してプラズマを発生させ、前記シリコンを主成分とする化合物ガスを分解する工程を繰り返して、前記真空容器内に配置した基体上に非晶質半導体層を積層する半導体装置の製造方法であって、前記シリコンを主成分とする化合物ガスと希ガスとの混合比が1%以下である工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項7】 周期表III族又はV族の元素を主成分とする化合物ガスを真空容器内に導入する請求項6に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光演算及び画像処理に使用される発光型光スイッチ素子並びに太陽電池などの半導体装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】光スイッチング、光インターコネクションなどの光演算、又は画像の二値化処理、特徴抽出などの画像処理に利用するための光演算機能を備えた発光型光スイッチ素子としては、pn接合を順次積層してpnpn構造を構成したものが知られている。これは、GaAs、AlGaAsなどのIII-V族半導体からなり、分子線エビタキシー法を用いて作製される(K. Hara, et. al, IEEE Photonic Technology Letters, Vol. 1, 1989, P370)。

【0003】ところで、このpnpn構造のp層が正となるように電圧を印加した場合、両端のpn接合は順方向バイアスになるが、中央のnp接合は逆バイアスとなる。このため、電流はほとんど流れない。しかし、この素子に印加する電圧を増加させていくと、逆バイアスされたnp層では高電界によって電子と正孔が加速されて衝突を起こし、なだれ降伏が生じる。その結果、電流が増大した導通状態となり、素子にかかる電圧が急減す

2

る。さらに電流を増大させると、pn接合において電子注入の作用が働き、発光現象が生じる。このpnpn構造からなる素子に光を照射すると、逆バイアスされたnp層間に光の励起によってキャリアが導入されるため、より低い印加電圧でも導通状態が引き起こされ、発光現象が生じる。また、照射する光の強度を増加させると、導通状態を引き起こす印加電圧がより小さくなるため、照射光強度の大きさによって発光のオン、オフを容易に制御することができる。すなわち、この素子は、発光型光スイッチとして動作する。

【0004】一方、大面積処理が容易で、加工性に富むという特徴を有する水素化非晶質シリコン(以下、a-Si:Hと略記する)に代表される非晶質半導体においても、発光素子の作製が試みられてきた。非晶質半導体を用いた構造としてa-Si:Hは、水素含有量を増加させることによって禁止帯幅を広げることができる。しかし、禁止帯幅の広い膜を作製することは困難であり、また、成膜することができても光導電性が著しく悪く、経時変化を起こし易い不安定なものしか得られていなかった。そこで、禁止帯幅の広い非晶質半導体として水素化非晶質シリコンカーバイド(以下、a-Si_{1-x}C_x:Hと略記する)が注目されてきた。a-Si_{1-x}C_x:Hは、炭素含有量を増加させることによって容易に禁止帯幅を広げることができるからである。尚、現在のところ、a-Si_{1-x}C_x:Hを使用した可視発光ダイオードや、窓層としてp型a-Si_{1-x}C_x:Hを用いた太陽電池等が報告されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来のpnpn光スイッチ素子は、GaAs、Siなどのウェハ上、分子線エビタキシー法を用いて作製されていた。従って、大面積に形成することは困難であり、ウェハも高価であることから、高コストで量産性に乏しいものであった。

【0006】大面積処理によって高い並列性が要求される光演算や画像処理への応用及び低コスト化を図るためには、pnpn光スイッチ素子を水素化非晶質半導体で構成することが期待される。しかし、禁止帯幅の広い水素化非晶質半導体として期待されているa-Si_{1-x}C_x:Hは、a-Si:Hに比べてキャリアトラップや再結合中心などの欠陥を多く含むために、高い光導電効果を得ることができず、その結果、a-Si_{1-x}C_x:Hを使ってpnpn光スイッチ素子を構成しても十分な機能を実現することはできなかった。

【0007】一方、短波長域での光吸収率を上げて太陽電池の変換効率を向上させるために、a-Si_{1-x}C_x:Hを使ったpin接合とa-Si:Hを使ったpin接合とを積層したタンデム型の太陽電池の作製が試みられたが、a-Si_{1-x}C_x:Hの光導電性の悪さから、p型a-Si_{1-x}C_x:H/i型a-Si:H/n型a-Si:Hとしたものに比べて変換効率はむしろ

50

ろ悪くなってしまうという問題があった。

【0008】本発明は、前記従来技術の課題を解決するため、発光型光スイッチ素子又は高効率太陽電池としての機能を有し、かつ、ガラスのような安価な基板上に大面積で形成することが可能な半導体装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明に係る半導体装置は、シリコン及び水素を主成分とする非晶質半導体からなり、p型半導体層とn型半導体層とを交互に積層した構造を有する半導体装置であって、2.0eV以上の禁止帯幅を有する水素化非晶質シリコン層を少なくとも一層含むことを特徴とする。

【0010】また、前記構成においては、p型半導体層とn型半導体層との間にi型半導体層を有するのが好ましく、この場合にはさらに、p層、n層、i層の膜厚及び禁止帯幅がそれぞれ異なるのが好ましい。

【0011】また、前記構成においては、光を照射することによって発光する機能を有するのが好ましい。また、前記構成においては、光を照射することによって起電力を発生する機能を有するのが好ましい。

【0012】また、本発明に係る半導体装置の製造方法は、シリコンを主成分とする化合物ガスと希ガスとの混合ガスを真空容器内に導入し、前記混合ガスに電界を印加してプラズマを発生させ、前記シリコンを主成分とする化合物ガスを分解する工程を繰り返して、前記真空容器内に配置した基板上に非晶質半導体層を積層する半導体装置の製造方法であって、前記シリコンを主成分とする化合物ガスと希ガスとの混合比が1%以下である工程を含むことを特徴とする。

【0013】また、前記本発明方法の構成においては、周期表III族又はV族の元素を主成分とする化合物ガスを真空容器内に導入するのが好ましい。

【0014】

【作用】本発明は上記の手段によって得られる以下の作用に基づくものと考えられる。一般に、a-Si:Hなどの非晶質半導体薄膜はプラズマCVD法によって作製される。a-Si:Hの場合、原料ガスであるSiH₄はH₂やArで希釈されて真空容器内に導入される。SiH₄は、プラズマ中で中間種SiH、SiH₂、SiH₃などに解離する。a-Si:H膜は、これらの中間種が拡散によって基板上に到着し、表面で吸着反応を起こすことにより成膜される。このため、膜中のシリコン原子と水素原子との結合状態や水素含有量は、成膜に寄与する中間種の種類や膜成長表面の状態に強く依存する。膜成長表面に拡散してくる中間種は、主に寿命の長いSiH₃であることが知られている。また、通常のプラズマ気相中では、中間種同士の2次反応も無視することができず、複数のSi原子からなる高次の中間種が存在することや、多量の水素でSiH₄を希釈するとS

iH₃のみの成膜になることが知られている。HeやArなどの希ガスは、中間種や膜を構成する原子と結合することがなく、高い励起エネルギー準位を持っている。従って、希ガスの希釈によってSiH₄濃度を非常に小さくしてやれば、中間種濃度の減少による気相中の2次反応の減少やプラズマ中の電子温度の上昇により、成膜に寄与する中間種もSiH、SiH₂などの寿命は短い、大きなエネルギーを持つものへ移り変わってくるものと考えられる。このため、基体の加熱温度を比較的低くして、膜中からの水素の熱脱離を抑制すれば、膜中の水素含有量は多くても中間種によって膜成長表面に運ばれてくるエネルギーにより結合エネルギーの大きい安定した原子のネットワークを構成することができ、その結果、電子の移動がスムーズに行われる欠陥の無い良質な膜を構成することができる。すなわち、原料ガスを多量の希ガスで希釈するプラズマCVD法を採用すれば、水素含有量が多く、禁止帯幅の広い、かつ、光導電性の優れたa-Si:H膜を得ることができる。このように、SiH₄のようなSi化合物ガスと希ガスとの混合比を変化させることにより、容易に禁止帯幅を大きく変化させながら光導電性の優れたa-Si:Hを連続的に成膜することができるので、ガラスのような安価な基板上に、大面積の発光型光スイッチ素子又は高効率太陽電池としての機能を有する半導体装置を形成することができる。

【0015】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。図1は本発明に係る半導体装置の一実施例を示す断面図である。図1に示す半導体装置は、透明絶縁性基板101（例えば、ガラス基板）上に透明導電性電極102（例えば、ITO（インジウムスズ酸化物）、ZnO、SnO₂などの導電性酸化物）を形成し、次いで、p型の電気的特性を示すa-Si:H層103、n型の電気的特性を示すa-Si:H層104を積層し、さらに、p型a-Si:H層105とn型a-Si:H層106を繰り返し積層した後、導電性電極107（例えば、ITO、ZnO、SnO₂、Cr、Al、Moなど）を形成した構造となっている。ここで、p層103、105のようなp型伝導の場合は、B、Ga等の不純物を添加し、n層104、106のようなn型伝導の場合は、P、As等の不純物を添加している。a-Si:H膜は、膜中のダングリングボンドを終端し、電子や正孔などのキャリア輸送能力を高めるために、フッ素や塩素などのハロゲン原子を含んでもよい。また、この半導体装置を構成するa-Si:H膜の禁止帯幅は一定であっても変化していてもよいが、少なくとも一層に2eV以上の禁止帯幅を有するa-Si:H膜を使用するのが好ましい。禁止帯幅を変化させる場合には、1.7~2.4eVの範囲の禁止帯幅を有するa-Si:Hを使用するのが好ましく、例えば、図1に

示す半導体装置を例に挙げれば、p層103、n層104として2.0~2.4eVの禁止帯幅の広いa-Si:Hを使用し、p層105、n層106として1.7~2.0eVの禁止帯幅の狭いa-Si:Hを使用するのが好ましい。尚、このような禁止帯幅の変化は、a-Si:H膜の水素含有量及び水素結合状態を変化させることによって行われる。

【0016】このような膜は、図2に示すようなプラズマCVD装置に上記の混合ガスを導入して作製することができる。電源201は、直流、高周波(1kHz~100MHz)又はマイクロ波(1GHz以上)の電源であり、真空容器202内の電極203にマッチング回路204を介して接続されている(但し、直流の場合にはマッチング回路204は不要)。電極203にはシャワー状に多数の穴が穿設されており、これらの穴を通して原料ガスボンベ205、希ガスボンベ206及び不純物ガスボンベ207、208内の原料ガス、希ガス及び不純物ガスが真空容器202内に導入される。また、各ガスは、マスフローコントローラ209、210、211、212によって所定の流量に調節される。ここで使用する原料ガスとしては、ガス分子内にダングリングボンドを終端する働きを有する水素原子を含んでいることが必要であり、具体的には、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 $\text{SiH}_4\text{-nF}_n$ 、 $\text{SiH}_4\text{-nCl}_n$ (但し、 $n=1, 2, 3$)などのシリコン化合物ガスが使用される。また、希ガスとしては、He、Ne、Ar、Kr、Xeなどが使用される。pn接合を形成する基体213はヒータ214上に配置され、所定の温度に加熱される。尚、図2中、215は真空ポンプ、216はバルブである。

【0017】以下に、pn接合の作製手順を説明する。まず、高真空中に排気された真空容器202内に、ある原料ガス濃度の混合ガス及びp型不純物を与える B_2H_6 、 BF_3 、 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ などのガスを導入し、真空ポンプ215とバルブ216によって所定の圧力となるように調整した後、電極203と基体213との間に電界を印加してプラズマを発生させ、基体213上に所定の膜厚のp型a-Si:H膜を形成する。次いで、p型不純物ガスの代わりにn型不純物を与える PH_3 、 AsH_3 などのガスを真空容器202内に導入し、所定の圧力となるように調整した後、前と同様にしてプラズマを発生させ、基体213上に所定の膜厚のn型a-Si:H薄膜を積層する。以上の操作を繰り返し、電気伝導度又は禁止帯幅の大きく異なる非晶質薄膜によりpn接合を順次積層した構造を作製する。希釈した混合ガスにおける上記原料ガスの濃度は、100ppm~50%の範囲にあるのが好ましい。なぜなら、100ppm未満の濃度では、希ガスの純度の問題で、膜中への不純物の混入が無視できなくなり、50%を超える濃度の場合には、原料ガスの分解に伴う圧力変動のためにプラズマ

の安定性が低下するからである。また、使用する原料ガスの濃度をpn接合を形成するたびに变化させれば、禁止帯幅の異なるpn接合の積層構造を作製することができる。

【0018】以下に具体的実施例を挙げて、本発明をより詳細に説明する。

(実施例1) 図1に示す半導体装置を発光型光スイッチ素子として動作させるために、以下のようにして作製した。

【0019】透明絶縁性基板としてガラス基板101を用い、まず、ガラス基板101上にITOからなる透明導電性電極102を形成したものを真空容器202内に配置し、ヒータ204によって50~150℃に加熱した。次いで、真空容器202内を 10^{-6} Torr以下に真空排気した後、Heで250~1000ppmの濃度に希釈した SiH_4 及び500~2000ppm濃度の B_2H_6 を真空容器202内に導入し、0.4~1.0Torrの圧力下で電極203に13.56MHz、10Wの高周波電力を印加し、p層103としてp型a-Si:H層を200~1000オングストロームの膜厚で形成した。次いで、真空容器202内を 10^{-6} Torr以下に真空排気した後、Heで250~1000ppmの濃度に希釈した SiH_4 及び500~2000ppm濃度の PH_3 を真空容器202内に導入し、0.4~1.0Torrの圧力下で電極203に10Wの高周波電力を印加し、n層104としてn型a-Si:H層を200~1000オングストロームの膜厚で形成した。次いで、真空容器202内を 10^{-6} Torr以下に真空排気した後、Heで250~1000ppmの濃度に希釈した SiH_4 及び500~2000ppm濃度の B_2H_6 を真空容器202内に導入し、0.4~1.0Torrの圧力下で電極203に10Wの高周波電力を印加し、p層105としてp型a-Si:H層を200~1000オングストロームの膜厚で形成した。次いで、真空容器202内を 10^{-6} Torr以下に真空排気した後、Heで250~1000ppmの濃度に希釈した SiH_4 及び500~2000ppm濃度の PH_3 を真空容器202内に導入し、0.4~1.0Torrの圧力下で電極203に10Wの高周波電力を印加し、n層106としてn型a-Si:H層を200~1000オングストロームの膜厚で形成した。この後、ガラス基板101を室温まで冷却し、真空容器202内を 10^{-6} Torr以下に真空排気した後、リークしてガラス基板101を取り出した。そして、このガラス基板101にITOからなる導電性電極107を形成し、発光型光スイッチ素子を作製した。

【0020】また、これとは別にp層103、105及びn層104、106をそれぞれ単独で作製して評価したところ、p層103、105及びn層104、106共に光学的禁止帯幅が2.2~2.4eVで、赤外吸収

スペクトルにおける 2090 cm^{-1} 及び 2000 cm^{-1} での吸収係数比 $\alpha(2090)/\alpha(2000)$ が2~4であり、 SiH 結合に比べて SiH_2 結合が膜中に豊富に存在することが分かった。また、水素含有量は25~35atmic%であった。これにより、禁止帯幅の大きいpn接合を形成できることが判明した。

【0021】この素子の透明導電性電極102と導電性電極107との間に1~3Vの正の電圧を印加し、ガラス基板101側から $50\mu\text{W}$ と $100\mu\text{W}$ の光強度を有する2つの光ビームを交互に入射して導電性電極107側から観察したところ、光強度の大きいビームが入射した時にのみ700~800nmを中心波長とする可視発光が得られ、光強度による光スイッチング特性を確認することができた。

【0022】(実施例2)図3に示すように、pin構造を順次積層した半導体装置を作製した。図1に示す半導体装置はpn接合の積層構造であるが、図3に示すようなpin接合の積層構造でも同様の目的を達成することができる。この半導体装置は、光スイッチ素子として動作するものである。

【0023】透明絶縁性基板としてガラス基板301を用い、まず、ガラス基板301上にITOからなる透明導電性電極302を形成したものを真空容器202内に配置し、ヒータ214によって150~250℃に加熱した。次いで、真空容器202内を 10^{-6} Torr 以下に真空排気した後、Heで0.5~10%の濃度に希釈した SiH_4 及び500~2000ppm濃度の B_2H_6 を真空容器202内に導入し、0.4~1.0Torrの圧力下で電極203に13.56MHz、10Wの高周波電力を印加し、p層303としてp型a-Si:H層を200~1000オングストロームの膜厚で形成した。次いで、真空容器202内を 10^{-6} Torr 以下に真空排気した後、Heで0.5~10%の濃度に希釈した SiH_4 を真空容器202内に導入し、0.4~1.0Torrの圧力下で電極203に10~30Wの高周波電力を印加し、i層304としてアンドープa-Si:H層を5000~10000オングストロームの膜厚で形成した。次いで、真空容器202内を 10^{-6} Torr 以下に真空排気した後、Heで0.5~10%の濃度に希釈した SiH_4 及び500~2000ppm濃度の PH_3 を真空容器202内に導入し、0.4~1.0Torrの圧力下で電極203に10Wの高周波電力を印加し、n層305としてn型a-Si:H層を200~1000オングストロームの膜厚で形成した。次いで、真空容器202内を 10^{-6} Torr 以下に真空排気した後、ガラス基板301の温度を50~150℃とし、Heで0.5~10%の濃度に希釈した SiH_4 及び500~2000ppm濃度の B_2H_6 を真空容器202内に導入し、0.4~1.0Torrの圧力下で電極203に10Wの高周波電力を印加し、p層306と

してp型a-Si:H層を200~500オングストロームの膜厚で形成した。次いで、真空容器202内を 10^{-6} Torr 以下に真空排気した後、Heで100~500ppmの濃度に希釈した SiH_4 を導入し、0.4~1.0Torrの圧力下で電極203に10~30Wの高周波電力を印加し、i層307としてアンドープa-Si:H層を500~1000オングストロームの膜厚で形成した。次いで、真空容器202内を 10^{-6} Torr 以下に真空排気した後、Heで0.5~10%の濃度に希釈した SiH_4 及び500~2000ppm濃度の PH_3 を真空容器202内に導入し、0.4~1.0Torrの圧力下で電極203に10Wの高周波電力を印加し、n層308としてn型a-Si:H層を200~500オングストロームの膜厚で形成した。この後、ガラス基板301を室温まで冷却し、真空容器202内を 10^{-6} Torr 以下に真空排気した後、リークしてガラス基板301を取り出した。そして、このガラス基板301にITOからなる導電性電極309を形成し、光スイッチ素子を作製した。

【0024】また、これとは別にi層304、307をそれぞれ単独で作製して評価したところ、i層304は、光学的禁止帯幅が1.7~1.8eVで、赤外吸収スペクトルにおける 2090 cm^{-1} 及び 2000 cm^{-1} での吸収係数比 $\alpha(2090)/\alpha(2000)$ が0.4~0.6であり、 SiH_2 結合に比べて SiH 結合が膜中に豊富に存在することが分かった。また、水素含有量は12~18atmic%であった。一方、i層307は、光学的禁止帯幅が2.2~2.4eVで、赤外吸収スペクトルにおける 2090 cm^{-1} 及び 2000 cm^{-1} での吸収係数比 $\alpha(2090)/\alpha(2000)$ が2~4であり、 SiH 結合に比べて SiH_2 結合が膜中に豊富に存在することが分かった。また、水素含有量は25~35atmic%であった。これにより、禁止帯幅の大きく異なるpin接合を形成できることが判明した。

【0025】この素子の透明導電性電極302と導電性電極309との間に1~3Vの正の電圧を印加し、ガラス基板301側から0~200 μW の範囲に光強度が分布した画像パターンを照射して導電性電極309側から観察したところ、照射される光の強度が80 μW を超える部分において、700~800nmを中心波長とする可視発光が得られ、二値化処理された画像パターンを観察することができた。これにより、光強度による光スイッチング特性及び画像パターンに対するしきい値処理特性を確認することができた。

【0026】(実施例3)図3に示す半導体装置を太陽電池として動作させるために、以下のようにして作製した。

【0027】透明絶縁性基板としてガラス基板301を用い、まず、ガラス基板301上にITOからなる透明

導電性電極302を形成したものを真空容器202内に配置し、ヒータ214によって50~150℃に加熱した。次いで、真空容器202内を 10^{-6} Torr以下に真空排気した後、Heで250~1000ppmの濃度に希釈した SiH_4 及び500~2000ppm濃度の B_2H_6 を真空容器202内に導入し、0.4~1.0Torrの圧力下で電極203に13.56MHz、10Wの高周波電力を印加し、p層303としてp型a-Si:H層を200~1000オングストロームの膜厚で形成した。次いで、真空容器202内を 10^{-6} Torr以下に真空排気した後、Heで250~1000ppmの濃度に希釈した SiH_4 を真空容器202内に導入し、0.4~1.0Torrの圧力下で電極203に10~30Wの高周波電力を印加し、i層304としてアンドープa-Si:H層を3000~8000オングストロームの膜厚で形成した。次いで、真空容器202内を 10^{-6} Torr以下に真空排気した後、Heで250~1000ppmの濃度に希釈した SiH_4 及び500~2000ppm濃度の PH_3 を真空容器202内に導入し、0.4~1.0Torrの圧力下で電極203に10Wの高周波電力を印加し、n層305としてn型a-Si:H層を200~1000オングストロームの膜厚で形成した。次いで、真空容器202内を 10^{-6} Torr以下に真空排気した後、ガラス基板301の温度を150~250℃とし、Heで0.5~10%の濃度に希釈した SiH_4 及び500~2000ppm濃度の B_2H_6 を真空容器202内に導入し、0.4~1.0Torrの圧力下で電極203に10Wの高周波電力を印加し、p層306としてp型a-Si:H層を200~1000オングストロームの膜厚で形成した。次いで、真空容器202内を 10^{-6} Torr以下に真空排気した後、Heで0.5~10%の濃度に希釈した SiH_4 を導入し、0.4~1.0Torrの圧力下で電極203に10~30Wの高周波電力を印加し、i層307としてアンドープa-Si:H層を5000~10000オングストロームの膜厚で形成した。次いで、真空容器202内を 10^{-6} Torr以下に真空排気した後、Heで0.5~10%の濃度に希釈した SiH_4 及び500~2000ppm濃度の PH_3 を真空容器202内に導入し、0.4~1.0Torrの圧力下で電極203に10Wの高周波電力を印加し、n層308としてn型a-Si:H層を200~1000オングストロームの膜厚で形成した。この後、ガラス基板301を室温まで冷却し、真空容器202内を 10^{-6} Torr以下に真空排気した後、リークしてガラス基板301を取り出した。そして、このガラス基板301にAlからなる導電性電極309を形成し、タンデム型太陽電池を作製した。

【0028】また、これとは別にi層304、307をそれぞれ単独で作製して評価したところ、i層304は、光学的禁止帯幅が2.2~2.4eVで、赤外吸収

スペクトルにおける 2090cm^{-1} 及び 2000cm^{-1} での吸収係数比 $\alpha(2090)/\alpha(2000)$ が2~4であり、 SiH 結合に比べて SiH_2 結合が膜中に豊富に存在することが分かった。また、水素含有量は25~35atmic%であった。一方、i層307は、光学的禁止帯幅が1.7~1.8eVで、赤外吸収スペクトルにおける 2090cm^{-1} 及び 2000cm^{-1} での吸収係数比 $\alpha(2090)/\alpha(2000)$ が0.4~0.6であり、 SiH_2 結合に比べて SiH 結合が膜中に豊富に存在することが分かった。また、水素含有量は12~18atmic%であった。これにより、禁止帯幅の大きく異なるpin接合を形成できることが判明した。

【0029】この素子にAM-1光 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の光を照射して太陽電池としての変換効率を測定したところ、9~10%の値が得られた。また、上記したp層306、i層307、n層308からなるpin接合を2回積層した素子を作製して変換効率を測定したところ、5~6%の値が得られた。このように禁止帯幅の広いa-Si:Hを用いたpin構造を積層して太陽電池を作製することにより、変換効率の向上を確認することができた。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る半導体装置の構成によれば、発光型光スイッチ素子又は高効率太陽電池としての機能を有し、かつ、ガラスのような安価な基板上に大面積で形成することが可能となるため、高い並列性が要求される光演算や画像処理への応用及び低コスト化を図ることができる。

【0031】また、本発明に係る半導体装置の製造方法によれば、水素含有量が多く、しかも禁止帯幅が広く、かつ、光導電性の優れたa-Si:H膜を得ることができるので、 SiH_4 のようなSi化合物ガスと希ガスとの混合比を変化させることにより、容易に禁止帯幅を大きく変化させながら光導電性の優れたa-Si:Hを連続的に成膜することができ、その結果、ガラスのような安価な基板上に、大面積の発光型光スイッチ素子又は高効率太陽電池としての機能を有する半導体装置を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る半導体装置の一実施例を示す断面図である。

【図2】本発明に係る半導体装置の製造方法の一実施例で使用したプラズマCVD装置の概略図である。

【図3】本発明に係る半導体装置の他の実施例を示す断面図である。

【符号の説明】

101、301 ガラス基板（透明絶縁性基板）
102、107、302、309 透明導電性電極
103、105、303、306 p層

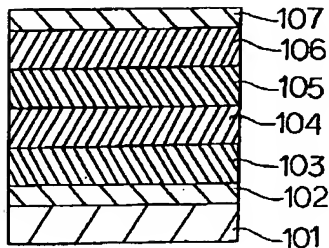
11

12

104、106、305、308 n層
 201 電源
 202 真空容器
 203 電極
 204 マッチング回路
 205 原料ガスボンベ
 206 希ガスボンベ
 207、208 不純物ガスボンベ

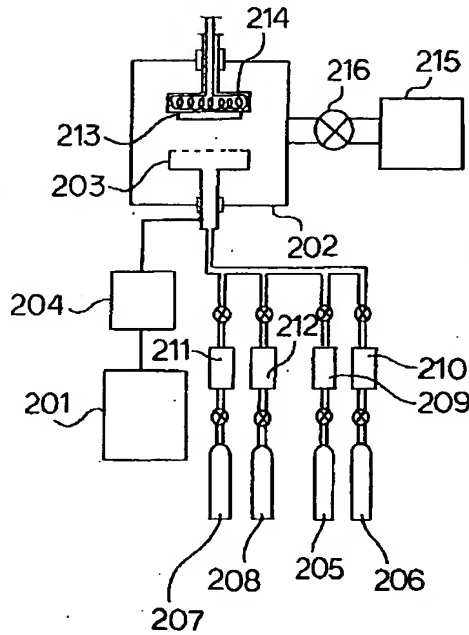
209、210、211、212 マスフローコントロ
 ー
 213 基体
 214 ヒータ
 215 真空ポンプ
 216 バルブ
 304、307 i層

【図1】



101 透明絶縁性基板
 102 透明導電性電極
 103、105 p層
 104、106 n層
 107 導電性電極

【図2】



【図3】

